

На правах рукописи

МУРАВЬЕВ Федор Александрович

**ЛИТОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ПЕРМСКИХ МАРКИРУЮЩИХ
КАРБОНАТНЫХ ГОРИЗОНТОВ РТ**

25.00.06 – Литология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

КАЗАНЬ – 2007

Работа выполнена на кафедре общей геологии и гидрогеологии, кафедре минералогии и петрографии геологического факультета, в научно-исследовательской лаборатории физики минералов и их аналогов (ФМА) Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина.

Научные руководители: доктор геолого-минералогических наук,
профессор В.М. Винокуров,
кандидат физико-математических наук,
доцент А.А. Галеев

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор А.И. Бахтин

кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник В.П. Лютоев

Ведущая организация: ФГУП ЦНИИгеолнеруд МПР России,
г. Казань

Защита состоится «29» марта 2007 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного совета Д212.081.09 в Казанском государственном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5, КГУ, геологический факультет, ауд. 211

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим присылать по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, служба аттестации научных кадров.

Автореферат разослан « » февраля 2007 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 212.081.09
доктор геолого-минералогических наук, доцент

Р.Р. Хасанов

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Детальное всестороннее исследование области развития морских, прибрежно-морских и континентальных отложений верхней перми в Татарстане является основой для стратиграфического расчленения этих образований. Здесь выделены стратотипические и опорные разрезы казанского и татарского ярусов пермской системы. В настоящее время отложения верхней и нижней перми Татарстана в целом достаточно хорошо изучены палеонтологическими, литологическими, палеомагнитными и геохимическими методами.

Формирование осадочного чехла Татарстана в пермский период происходило на фоне активных тектонических процессов, региональных изменений климата. С этим связаны особенности палеогеографических и физико-химических условий в бассейне осадконакопления, выразившиеся в пестроте фациального, литологического и микропримесного состава пермских отложений. Показателями физико-химических условий среды осадконакопления (температуры, солености бассейновых вод и др.) являются кристаллохимические особенности аутигенных кальцита и доломита, слагающих пласты карбонатных пород. Карбонатные породы играют руководящую роль в строении разрезов пермских образований, многие их горизонты являются маркирующими и служат основой для стратиграфического расчленения и корреляции разрезов.

Однако, на настоящее время практически отсутствуют сводные работы по пермским карбонатным породам Татарстана, освещающие их литогенетические, минералогические и геохимические особенности. Для решения этих задач необходимо, наряду с традиционными, использовать методы, позволяющие фиксировать тонкие особенности состава карбонатных пород. К таким методам относится метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), впервые примененный в настоящей работе при изучении стратотипических и опорных разрезов пермских отложений Татарстана. Актуальность работы продиктована также поиском и внедрением экспрессных методов исследования вещественного состава пород для оперативного литолого-стратиграфического расчленения разрезов поисково-разведочных скважин по шламу и керну.

Цель работы – комплексное литолого-минералогическое изучение пермских карбонатных пород РТ, выявление новых типоморфных признаков и минералогических критериев для фациально-генетических реконструкций, стратиграфического расчленения и корреляции разрезов.

Задачи работы. 1) Литолого-минералогическое изучение карбонатных пород стратотипических и опорных разрезов перми РТ. 2) Выявление типоморфных литолого-минералогических признаков карбонатных пород маркирующих горизонтов. 3) Выработка минералогических критериев, характеризующих условия и процессы формирования основных типов

пермских карбонатных пород. 4) Прослеживание общей эволюции карбонатакопления в пермском палеобассейне РТ на основе комплексного литолого-минералогического и геохимического исследования карбонатных пород.

Фактический материал. Для литолого-минералогических исследований были опробованы горные породы стратотипических и опорных разрезов казанского (Печищи, Вандовка, Шугурово, Каркали и др.) и татарского (овр. “Черемушка”) ярусов, керновый материал картировочных и разведочных скважин (скв. 1/97 Наб. Моркваши, скв. 119 ГУП “Татарстангеология”), а также обнажения и карьеры карбонатных пород известной стратиграфической принадлежности. Кроме того, для сравнения использовались результаты исследований метаморфических карбонатных пород Урала и Сибири, девонских и каменноугольных осадочных и натечных кайнозойских карбонатных пород. Всего было исследовано свыше 800 образцов.

Методы исследования. Поставленные задачи решались комплексом методов: полевое описание образцов и керна (свыше 800 проб), оптическая микроскопия (150 проб), метод ЭПР 3-см диапазона (свыше 800 анализов, в 10-ти режимах записи каждый с использованием программы EPRSCAN), химический анализ (80 проб), рентгенофазовый анализ (32 пробы), статистическая обработка экспериментальных данных (свыше 200 проб). Все эти исследования проведены автором самостоятельно. В работе использовались также данные полуколичественного спектрального анализа (345), электронного микронзондового анализа (3), ЭПР субмиллиметрового диапазона (3), изотопных анализов $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (38), палеонтологических определений (80).

Научная новизна. Впервые для пород стратотипов и опорных разрезов пермских отложений приведена характеристика их парамагнитных свойств и показана седиментационно-диагенетическая природа формирования основных диагностических параметров ЭПР.

Установлена зависимость общего содержания изоморфного Mn^{2+} в карбонатных минералах, а также степени заселенности им катионных позиций доломита от литогенетических и геохимических условий формирования пород. Показано, что основной формой нахождения Mn в кальците и доломите карбонатных пород является изоморфная – Mn^{2+} .

Впервые в продуктах термохимического распада доломита был обнаружен изоморфный Cr^{3+} в MgO и прослежены изменения его концентраций на всех стратиграфических уровнях пермского разреза; высказано предположение об изоморфном вхождении хрома в Mg-позицию структуры доломита исходных пород.

Впервые на основе анализа сигналов ЭПР свободных углеродных радикалов и их распределения в разрезах пермских отложений РТ выявлена

существенная дифференциация рассеянного органического вещества, обусловленная литогенетическими условиями накопления и консервации, выявлена его биологическая природа, выделены периоды наибольшей биопродуктивности пермского палеобассейна.

Установлены типоморфные литолого-минералогические признаки основных карбонатных горизонтов в пермском разрезе Татарстана, показаны значимые корреляционные связи ЭПР-параметров с литологическими и геохимическими признаками карбонатных пород.

Впервые на основе данных изотопного анализа для пермских отложений был установлен глобальный минимум отношения $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, имеющий важное корреляционное значение, проинтерпретированы вариации содержания $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, отражающие палеофациальные условия пермского бассейна.

Практическое значение. Выявлены новые геохимические особенности пермских карбонатных пород РТ. Прослеженные в разрезах осадочных пород вариации ЭПР-параметров отражают крупно- и мелкомасштабную ритмичность осадконакопления, позволяют проводить детализацию литофациальных обстановок и могут быть использованы для расчленения разрезов. Совокупность типоморфных признаков карбонатных пород отдельных горизонтов может быть использована для целей корреляции разрезов.

Свободные углеродные радикалы, выявленные методом ЭПР в исследуемых породах, позволяют обнаруживать рассеянное органическое вещество, не регистрируемое стандартными методами, судить о его природе и литолого-фациальных условиях формирования пород. Это дает дополнительный критерий для оценки биогенной составляющей при комплексных исследованиях осадочных пород, в том числе фаунистически «немых» толщ.

В методическом плане ценным является выработка комплексной методики ЭПР-исследований валовых образцов из разрезов скважин и обнажений осадочных пород. Метод ЭПР является независимым инструментом изучения литогенетических и геохимических особенностей осадочных пород и дополняет традиционные методы. Он может быть использован на разных стадиях геолого-съемочных, поисковых и разведочных работ для литолого-стратиграфического расчленения разрезов.

Основные защищаемые положения.

1. В породах пермских карбонатных горизонтов РТ выявлены новые типоморфные литолого-минералогические и парамагнитные признаки: детализированы структурно-генетические типы карбонатных пород в каждом горизонте, прослежены их изменения по латерали и соответствующие им изменения концентраций парамагнитных центров.

2. Разработана методика количественной оценки содержания рассеянного органического вещества (РОВ) в осадочных породах на основе измерения спектров ЭПР свободных углеродных радикалов исходных и термообработанных пород без экстракции. В пермских отложениях распределение различных типов РОВ контролируется литофациальными условиями их формирования.

3. Спектроскопические свойства карбонатсодержащих пород, включающие содержание и распределение Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , электронно-дырочных центров и свободных углеродных радикалов, являются литогеохимическими показателями условий их образования и преобразования.

4. Путем прослеживания вариаций содержания основных парамагнитных центров и геохимических параметров карбонатных пород в отдельных разрезах и в сводном разрезе перми РТ выявлена ритмичность разного масштаба и детализированы условия карбонатонакопления в пермском палеобассейне.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ.

Апробация работы. Основные защищаемые положения и отдельные результаты работы докладывались на Международном симпозиуме «Верхнепермские стратотипы Поволжья» (Казань, 1998), XIV Международном конгрессе по карбону-перми (Calgary, Canada, 1999), 2-ом Азиатско-Тихоокеанском ЭПР-симпозиуме (Hangzhou, China, 1999), IV Европейской конференции «Минералогия и спектроскопия» (Париж, Франция, 2001), II Всероссийском литологическом совещании (Сыктывкар, 2001), Международном минералогическом семинаре «Некристаллическое состояние твердого минерального вещества» (Сыктывкар, 2001), XI Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов (Казань, 2001), XII Всероссийском симпозиуме по растровой электронной микроскопии (Черноголовка, 2001), Международной конференции «Новая Геометрия Природы» (Казань, 2003), чтениях «Развитие идей Н. А. Головкинского и А. А. Штуkenберга в Казанской геологической школе» (Казань, 2004), Международном семинаре «Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика и эксперимент» (Казань, 2004), VII научном семинаре «Минералогия техногенеза» (Кунгур, 2006), 5-ом Азиатско-Тихоокеанском ЭПР-симпозиуме (Новосибирск, Россия), а также на ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (1999-2007).

Структура и объем работы. Диссертация объемом 219 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения, содержит 25 фотографий, 40 рисунков, 2 таблицы, 6 текстовых приложений и список использованных источников 120 наименований.

Работа выполнена на кафедре общей геологии и гидрогеологии, кафедре минералогии и петрографии, в научно-исследовательской лаборатории физики минералов и их аналогов (ФМА) геологического факультета КГУ.

Автор благодарен научным руководителям, Заслуженному деятелю науки РФ, профессору В.М. Винокурову и доценту А.А. Галееву за руководство, ценные замечания к работе и плодотворное сотрудничество. Благодарности автора адресованы также в. н. с. Н.М. Хасановой и всему коллективу лаборатории ФМА, сотрудникам литологической лаборатории геологического факультета КГУ за совместную работу и всестороннюю поддержку. Автор признателен доцентам КГУ Р.Р. Хасанову и Р.Х. Сунгатуллину за предоставленные образцы для исследования, к. г.- м. н. А.М. Месхи (ЦНИИГеолнеруд) и доценту МГУ Г.М. Седаевой за консультации и ценные советы. Автор благодарен профессору КГУ Д.К. Нургалиеву за помощь в организации и проведении изотопных анализов пермских карбонатных пород.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность выбранной темы, ставятся цели и задачи исследования, приводятся объекты и методы исследования, рассматриваются научная новизна и практическая ценность работы. Приводятся основные положения, выносимые на защиту, кратко описывается структура и объем работы.

Глава 1 посвящена геологической изученности пермских карбонатных отложений РТ. В **первом разделе** на основе обзора литературных источников кратко прослеживается история изучения и эволюция представлений о строении пермских отложений РТ. Во **втором разделе** рассматриваются палеогеографические и палеоклиматические условия пермского периода на территории Татарстана, основанные на представлениях В. И. Игнатьева и других исследователей пермских отложений. Отмечаются главные тенденции развития пермского палеобассейна:

- сохранение асимметричного строения бассейна, обусловленное палеогеографической обстановкой и выражающееся в опресненности и значительной доле терригенного материала в восточных частях, и осолонении его западных частей, приводящем к садке сульфатов, а иногда – галита;
- усложнение фациальной картины осадконакопления, особенно в поздней перми, связанное с контрастностью тектонических движений как в пределах Уральской горно-складчатой системы, так и в прилегающих к ней частях платформы, занятых морем;

- постепенная и неуклонная деградация платформенного морского бассейна связанная с его сужением, ухудшением связи с океаном, замыканием и заполнением карбонатно-терригенными осадками и превращение его во внутриконтинентальный озерный бассейн.

В **третьем разделе** дается краткий обзор опубликованных работ по литологии, и минералогии и геохимии пермских отложений Татарстана. Литолого-петрографические и литолого-фациальные особенности пермских отложений Татарстана рассмотрены в работах Г.И. Теодоровича (1949, 1950), Л.М. Миропольского (1956), В.М. Винокурова (1955), Ю.В. Сементовского (1973), Г.А. Шаповаловой (1951). Геохимические исследования пермских отложений Татарстана проводились Л.М. Миропольским (1956), Р.Р. Хасановым (1999, 2006). Исследования пермских пород Татарстана с применением метода ЭПР, проведенные в последние десятилетия Н.Г. Мухутдиновой (1991), В.А. Тимесковым и В.Ф. Крутиковым (1999), затрагивают чаще всего отложения узкого стратиграфического интервала и включают использование небольшого числа спектроскопических признаков.

В **Главе 2** приводится литолого-фациальная характеристика отложений исследуемых разрезов. Эти разрезы пермских отложений относятся к наиболее изученным, многие из них являются стратотипическими или опорными. Литолого-фациальная характеристика их содержится в работах М. Э Ноинского, В. И. Игнатьева, Ю. В. Сементовского и других исследователей, материалах Международного симпозиума «Верхнепермские стратотипы Поволжья» (1998), монографии «Геология Татарстана: Стратиграфия и тектоника» (2003). На основе этих работ и личных исследований автора в главе приводится подробная характеристика отложений описываемых разрезов, выделяются маркирующие горизонты, отмечаются особенности латеральной и вертикальной изменчивости.

В **Главе 3** дается литолого-минералогическая характеристика карбонатных образований исследуемых разрезов комплексом традиционных методов исследования (полевое описание, оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, химический анализ). Главное внимание уделялось изменениям состава пород по латерали, отражающим смену фациальных обстановок по площади бассейна. Кратко охарактеризованы следующие структурно-генетические типы карбонатных пород основных маркирующих горизонтов исследуемых разрезов.

Нижняя пермь, ассельский ярус – доломиты крипто- и микрозернистые, возможно, бактериальные, и реликтивно-фораминиферовые, в различных сочетаниях с гипсом, иногда – известковистые.

Нижняя пермь, сакмарский ярус – доломиты микро- тонкозернистые, в различных сочетаниях с гипсом и ангидритом, практически не содержат фауны. Обстановки осадконакопления нижнепермских доломитов – от

мелководно-морских открытого моря до замкнутых осолоняющихся лагун и себхи.

Верхняя пермь, нижеказанский подъярус, горизонт «лингуловые глины» – в западных разрезах – мергели детритово-пелитоморфные, слабоалевритистые, с фауной лингул, пелеципод и фораминифер; в восточных – мергели глинистые, алевропелитоморфные и аргиллиты известковые, с редкой фауной лингул, пелеципод и обугленным растительным детритом. Для всех пород весьма характерен тонкорассеянный пирит. Обстановка осадконакопления – морская, с пониженной соленостью, относительно глубоководная, с пышным развитием планктонных организмов, значительным сносом терригенного материала в бассейн.

Верхняя пермь, нижеказанский подъярус, горизонт «среднеспириферовый известняк» – в западных разрезах – известняки органогенные, органогенно-детритовые, с разнообразной морской фауной, в основном – криноидно-брахиоподовые, с пелитоморфным известково-глинистым цементом; в восточных разрезах – оолитовые, оолитово-органогенные и детритовые, часто – глинистые, алевритистые или песчанистые, породообразующие организмы – брахиоподы, мшанки, криноидеи, водоросли, фораминиферы. В известняках, особенно в восточных разрезах, характерны мелкие выделения битумоидов. Обстановка осадконакопления – нормально-морская, с широким развитием разнообразной бентосной фауны, часто формирующей биогермы.

Верхняя пермь, нижеказанский подъярус, горизонт «верхнеспириферовый известняк» – в западных разрезах – известняки органогенно-детритовые, мшанково-брахиоподово-криноидные, алевритистые, слабоглинистые, реже – мергели с теми же органогенными остатками; в восточных разрезах – известняки комковато-пелитоморфные и комковато-детритовые, остракодово-фораминиферовые, реже – криноидно-брахиоподовые, глинистые, алевритистые, вплоть до алевритовых мергелей и известковых алевролитов, с заметной примесью углефицированного растительного детрита. Обстановки осадконакопления – от нормально-морской шельфовой на западе до сублиторальной, подводных отмелей и баров открытого моря и опресненных междельтовых лагун на востоке. Характерно усиление терригенного стока в бассейн по сравнению со «среднеспириферовым» временем.

Верхняя пермь, верхнеказанский подъярус, горизонт «серый камень» – в западных разрезах – доломиты микро-тонкозернистые, слабоглинистые, и оолитово-органогенные, известковистые, с разнообразной морской фауной; на востоке – известняки крипто-микрозернистые, детритово-микрозернистые, комковатые, глинистые, до мергелей, иногда – алевритистые, с фауной пресноводных остракод и

пелеципод. Обстановки осадконакопления – от мелководно-морской, нормальной и повышенной солености на западе до осолоненных лагун в центре и опресненных лагун на востоке.

Верхняя пермь, верхнеказанский подъярус, горизонт «подлужник» – в *западных разрезах* – доломиты крипто- и микрозернистые, слабоглинистые, сгустковые, иногда окремнелые или загипсованные, с редкой морской фауной, и доломиты оолитовые, оолитово-органогенные, с морской фауной пелеципод, брахиопод, гастропод и др., часто кальцитизированные или окремнелые; в *восточных разрезах* – известняки комковато-криптозернистые, комковато-мелкодетритовые, слабоглинистые, с фауной пресноводных остракод и пелеципод, иногда – перекристаллизованные до микро- тонкозернистых известняков. Обстановки осадконакопления – мелководно-морская, нормальной и повышенной солености на западе; восточнее – подводных отмелей и баров; в центре – осолоненных и опресненных междельтовых лагун; на востоке – прибрежных пресноводных озер.

Верхняя пермь, нижнетатарский подъярус, горизонт «уржумские плитняки» – в *западных разрезах* – доломиты крипто-микрозернистые, глинистые, алевроитистые, комковатые, до мергелей доломитовых, алевро-пелитоморфных, с редкими чешуйками рыб; в *восточных разрезах* – известняки крипто-микрозернистые и детритово-криптозернистые, комковатые, глинистые, реликтивно-остракодовые, и мергели алевро-детритово-пелитоморфные, также с пресноводной фауной остракод. Обстановки осадконакопления – мелководно-озерные, на западе – повышенной солености, на востоке – пресноводные, пресноводно-лагунные и затопливаемых прибрежных равнин.

В формировании современного литологического облика исследуемых карбонатных пород принимали участие как *седиментационно-диагенетические*, так и *эпигенетические* процессы. К первым можно отнести: седиментационное и диагенетическое доломитообразование; перекристаллизацию карбонатных минералов; цементацию (в органогенно-детритовых и оолитовых разностях). *Эпигенетические изменения* присутствуют в породах практически всех карбонатных горизонтов, но заметную роль они играют в зонах тектонических нарушений, повышенной трещиноватости и пористости, обуславливающих проницаемость пород. Наиболее распространены: растворение и выщелачивание карбонатных и сульфатно-карбонатных пород (карстообразование), вторичная карбонатная минерализация, обохривание и развитие гидроокислов марганца. Исследования разномасштабных проявлений вторичной карбонатной минерализации позволили сделать вывод о том, что карбонатным минералом в этих процессах всегда является кальцит.

Для пермских карбонатных горизонтов, независимо от возраста пород, в целом прослеживается тенденция усиления эпигенетических изменений по мере уменьшения глубины залегания горизонта. Тем самым подтверждаются выводы Л. М. Миропольского (1956) о существовании до глубин 500-700 м коры выветривания, которая начала формироваться в послепермское время.

Для **нижнепермских** сульфатно-доломитовых пород характерно почти исключительно аутигенное (гидрогенное) минералообразование, многие доломиты, возможно, имеют бактериальное происхождение. Вторичные процессы представлены в основном гидратацией ангидрита, растворением и переотложением гипса, а в верхней части сакмарского яруса и кальцитизацией доломитов.

В **нижеказанских органогенных и оолитовых известняках**, особенно в восточных разрезах, нередко проявлена битуминизация, связанная, видимо, с вертикальной миграцией углеводородов из подстилающих отложений.

Для **верхнеказанских** карбонатных горизонтов подтверждаются выводы предшественников (Винокуров, 1955, Игнатъев и др., 1970, Сементовский, 1973) о смене доломитов с морской фауной известняками с пресноводной фауной в восточном направлении, а также об увеличении количества терригенного материала и уменьшении в нем доли кварца в том же направлении для всех карбонатных горизонтов верхней перми.

В **Главе 4** приводятся парамагнитная характеристика карбонатных пород исследуемых разрезов. В **первом разделе** рассмотрена методика и условия применения ЭПР, разработанные для исследуемых пород. Экспериментальные исследования методом ЭПР проводились на *порошковых образцах* пород с размером частиц < 0.05 мм и навесках - 10-50 мг. Для регистрации спектров ЭПР использовались автоматизированные малогабаритные спектрометры X-диапазона ПС100.X и DX70-02 фирмы "СЗ" (г. Минск). Запись спектров ЭПР проводилась *при комнатной температуре* с помощью программы EPRSCAN в нескольких режимах регистрации. В качестве внутреннего эталона для концентрационных изменений служил сигнал ЭПР Cr^{3+} в корунде (Al_2O_3).

Исходные образцы записывались в следующих режимах (Рис. 1, 2): **1)** общий спектр ЭПР иона Mn^{2+} с линией эталона в диапазоне магнитного поля 2850 – 3750 Гс; **2)** участок спектра иона Mn^{2+} сильнополевой (шестой) линии для вычисления коэффициента $\alpha = 15 \cdot I_{\text{Mg}} / I_{\text{Ca}}$ в случае доломита и для оценки количественного соотношения доломит / кальцит (диапазон 3450-3550 Гс); **3)** участок спектра между 3 и 4 линиями иона Mn^{2+} для регистрации линий ион-радикалов в кристаллах карбонатов, гипса, ангидрита, а также свободных углеродных радикалов (диапазон 3235-3285 Гс); **4)** запись спектра в низкополевом диапазоне спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в

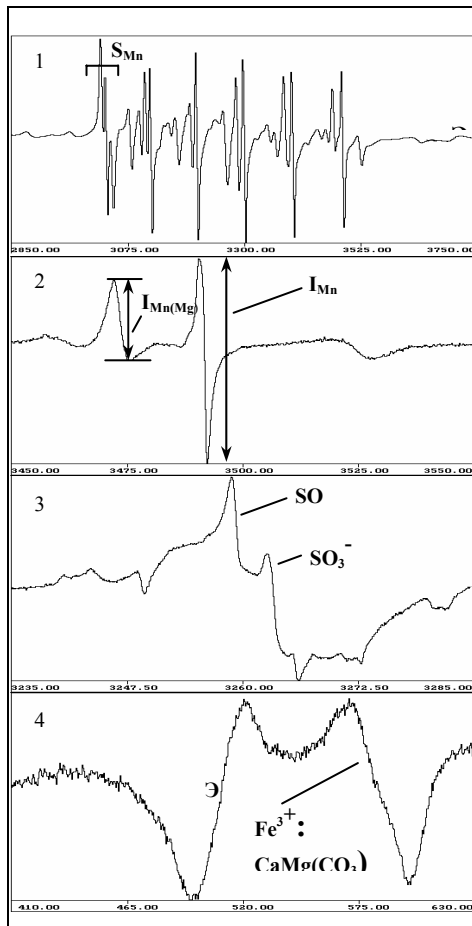


Рис. 1. Характерные спектры ЭПР исходной породы (доломит): 1 - спектр ионов Mn^{2+} в доломите; 2 - сильнополевая часть спектра; 3 - участок спектра между 3 и 4 линиями иона Mn^{2+} , сигналы ЭДЦ; 4 - низкополевой диапазон магнитного поля, сигнал Fe^{3+} в доломите. Здесь и далее: Э – сигнал эталона (Cr^{3+} в корунде); цифры в нижней части спектров – напряженность магнитного поля, Гс

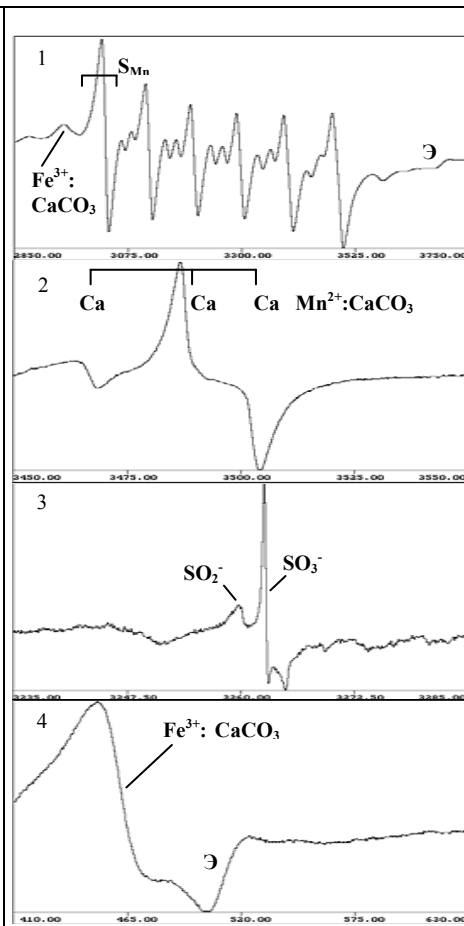


Рис. 2. Характерные спектры ЭПР исходной породы (известняк): 1 – спектр ионов Mn^{2+} в кальците с сигналом Fe^{3+} в кальците; 2 – сильнополевая часть спектра, линии ионов Mn^{2+} в кальциевых позициях кальцита; 3 – участок спектра между 3 и 4 линиями иона Mn^{2+} , сигналы ЭДЦ; 4 – низкополевой диапазон магнитного поля, сигнал Fe^{3+} в кальците

кристаллах кальцита и доломита по запрещенному переходу $-5/2 \rightarrow 1/2$ (диапазон 410 – 630 Гс).

Для *термообработанных* (отожженных на воздухе) образцов после каждого нагрева, проводимого в течение 30 минут при температурах 350 °С и 600 °С, спектр ЭПР прописывался при комнатной температуре в режимах **1), 3)** (Рис. 3, 4) После обработки в течение 30 минут при температуре 950 °С спектр ЭПР прописывался при комнатной температуре в режиме **1)** для идентификации линий ЭПР Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и Pb^{3+} в новообразованных фазах MgO/CaO и регистрации широкой линии окислов Fe^{3+} и в режиме **5)** – участок 4 линии ионов Mn^{2+} для идентификации линий спектра ЭПР иона Cr^{3+} в новообразованной фазе MgO в диапазоне магнитного поля 3275 – 3325 Гс. (Рис. 3, 4) Для расчета концентраций парамагнитных центров (ПЦ) интегральные интенсивности их линий приводились к интенсивности линии эталона и весу образца. Значения концентраций ПЦ (спин/г) были нанесены на литологические колонки обнажений и скважин; их вариации служили основой для выявления минералогических особенностей карбонатных пород, установления их типоморфных признаков, выявления ритмичности разрезов.

Во **втором разделе** приводится краткая характеристика и условия расчета концентраций наиболее распространенных ПЦ в пермских карбонатных породах. К ним относятся: 1) ионы Mn^{2+} в кальците и доломите, а также его распределение по катионным позициям доломита (параметр $\alpha = 15 \cdot I_{Mn(Mg)} / I_{Mn(Ca)}$); 2) ионы Fe^{3+} в кальците и доломите; 3) электронно-дырочные центры (ЭДЦ) - SO_2^- , SO_3^- - в кальците и доломите; 4) свободные углеродные радикалы растительного ($C_{исх}$ и C_{350}) и животного (C_{600}) ряда (Муравьев и др., 2006); 5) ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} в продуктах отжига карбонатных пород, а также ионы Cr^{3+} в продуктах отжига доломитов и ионы Pb^{3+} в продуктах отжига известняков при 950 °С (Муравьев и др., 1999).

В **третьем разделе** описаны парамагнитные свойства осадочных пород исследуемых разрезов, рассматриваются их изменения по латерали в пределах каждого маркирующего горизонта верхней перми.

Выявлены **типоморфные спектроскопические признаки каждого карбонатного горизонта** в западных и восточных разрезах Татарстана (Рис. 5, 6). Например, для доломитов **ассельского и сакмарского ярусов нижней перми** типоморфными являются очень низкие концентрации Mn^{2+} (10^{17} - 10^{18} спин/г) и углеродных радикалов животного ряда (C_{600}) ($3 \cdot 10^{14}$ спин/г), высокие концентрации SO_2^- -центров (10-50 отн. ед.) и очень высокие – Cr^{3+}_{950} в продуктах отжига (10^{18} - $4 \cdot 10^{19}$ спин/г); узкие линии ЭПР Mn^{2+} (1-2 Гс); отсутствие углеродных радикалов растительного ряда ($C_{исх}$, C_{350}); низкие значения параметра α в ангидритоносных (2-4) и высокие – в

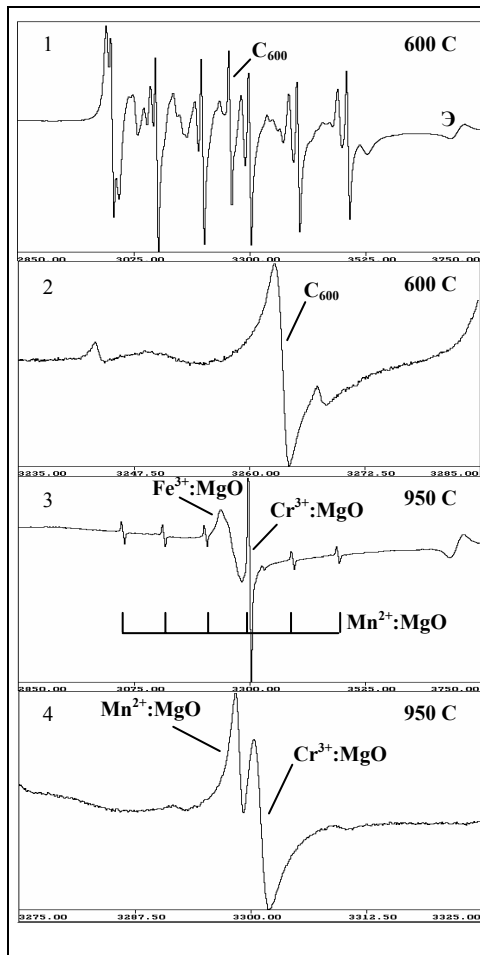


Рис. 3. Характерные спектры ЭПР термообработанной породы (доломит): 1 – спектр ионов Mn^{2+} в доломите; 2 – участок между 3 и 4 линиями иона Mn^{2+} в доломите, сигнал свободного углеродного радикала (C_{600}); 3 – спектр ионов Mn^{2+} с линиями Fe^{3+} и Cr^{3+} в продуктах разложения доломита (MgO); 4 – участок 4-ой линии иона Mn^{2+} , сигнал иона Cr^{3+} в MgO

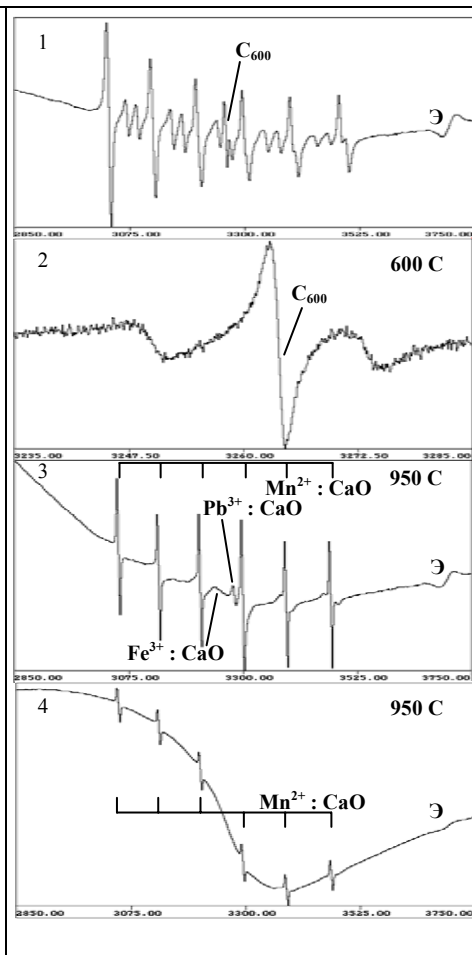


Рис. 4. Характерные спектры ЭПР термообработанной породы (известняк): 1 – спектр ионов Mn^{2+} в кальците; 2 – участок между 3 и 4 линиями иона Mn^{2+} в кальците, сигнал свободного углеродного радикала (C_{600}); 3 – спектр ионов Mn^{2+} с линиями Fe^{3+} и Pb^{3+} в продуктах разложения кальцита (CaO); 4 – спектр ионов Mn^{2+} в CaO с широкой линией Fe^{3+} арг

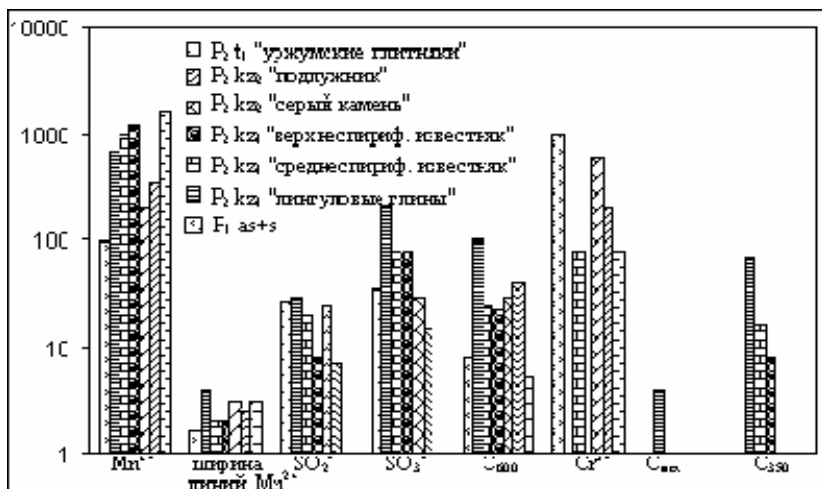


Рис. 5. Средние концентрации ПЦ пермских маркирующих карбонатных горизонтов западных разрезов ПТ. Концентрации: Mn^{2+} , Cr^{3+} , $C_{исх} - n \cdot 10^{16}$ спин/г; SO_2^- , $SO_3^- - n \cdot 10^{15}$ спин/г; C_{350} , $C_{600} - n \cdot 10^{14}$ спин/г; ширина линий Mn^{2+} - в гауссах.

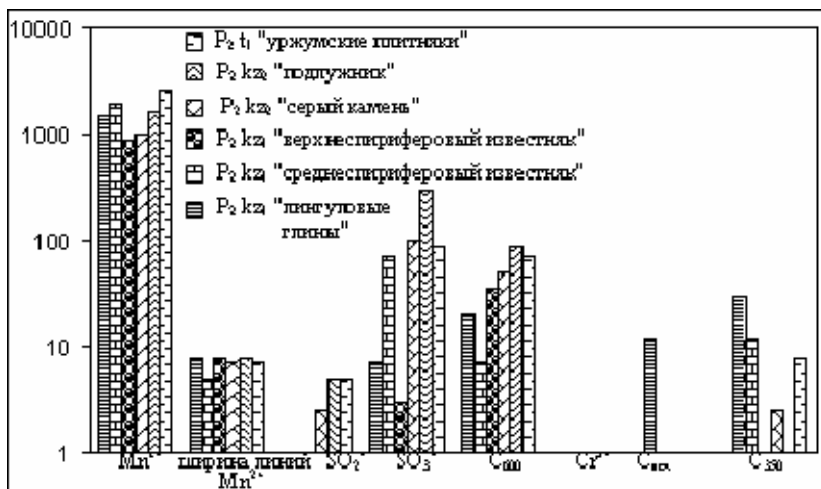


Рис. 6. Средние концентрации ПЦ пермских маркирующих карбонатных горизонтов восточных разрезов ПТ. Концентрации: Mn^{2+} , Cr^{3+} , $C_{исх} - n \cdot 10^{16}$ спин/г; SO_2^- , $SO_3^- - n \cdot 10^{15}$ спин/г; C_{350} , $C_{600} - n \cdot 10^{14}$ спин/г; ширина линий Mn^{2+} - в гауссах.

гипсоносных доломитах (7-10) (Муравьев и др., 1999, 2001). Эти особенности отражают преимущественно аутигенный характер осадконакопления, а присутствие углеродных радикалов животного ряда (C_{600}) в доломитах, наряду с петрографическими особенностями, могут свидетельствовать об их бактериальном происхождении. Для мергелей **«лингуловых глин» казанского яруса верхней перми** типоморфны высокие концентрации углеродных радикалов животного ряда (C_{600}) (10^{15} - 10^{16} спин/г), углефицированного ($C_{исх}$) ($3\cdot 5\cdot 10^{16}$ спин/г) и неуглефицированного растительного вещества (C_{350}) ($4\cdot 8\cdot 10^{15}$ спин/г), а также SO_2^- и SO_3^- -центров (до 40 и 210 отн. ед. соответственно), что связано с высокой биопродуктивностью бассейна и влиянием ОБ на создание восстановительных условий седименто- и диагенеза (Муравьев и др., 2006).

В пределах каждого карбонатного горизонта прослеживается закономерное увеличение концентраций Mn^{2+} от западных разрезов к восточным, независимо от состава пород. Такая же закономерность в целом прослеживается снизу вверх и в каждом разрезе.

На основе комплекса литолого-петрографических и парамагнитных данных выработаны **спектроскопические критерии генезиса и вторичных изменений карбонатных пород**. Свободные углеродные радикалы C_{600} принадлежат богатым белками остаткам микроорганизмов или органической составляющей раковин морских животных (Муравьев и др., 2006). Наличие таких радикалов в породах свидетельствует об их *биогенном* происхождении и низкой степени «зрелости» органического вещества. Отсутствие этих радикалов может свидетельствовать о преимущественно *небиогенном* (*хемогенном*) происхождении карбонатных пород, либо о *перекристаллизации* первично биогенных пород.

Электронно-дырочные центры в карбонатных минералах – SO_2^- , SO_3^- – являются показателями раннего диагенеза карбонатных илов при участии сингенетического органического вещества, либо пересыщения иловых растворов сульфатными ионами на стадиях, предшествующих осаждению сульфатов, т. е. эвапоритовых условий.

Преимущественно **окислительные условия** осадконакопления выражаются в преобладании окисленных форм изоморфных примесей железа (Fe^{3+}) и серосодержащих анионных комплексов (отношение $SO_3^-/SO_2^- > 0,5$) в структуре карбонатов, **восстановительные условия** – в преобладании ионов Fe^{2+} и SO_2^- .

Ширина линий в спектрах ЭПР Mn^{2+} и общее его содержание являются показателями интенсивности речного стока в бассейн седиментации. Узкие линии (до 3 Гс) и пониженное содержание Mn^{2+} свидетельствуют о морских и лагунно-морских условиях осадконакопления;

высокое содержание Mn^{2+} и широкие линии (свыше 6-7 Гс) – о пресноводных условиях или о влиянии континентального сноса на процессы осадконакопления.

Вторичная кальцитизация, часто затрагивающая органогенно-обломочные и оолитовые разности известняков и доломитов, приводит к практически полному уничтожению парамагнитных центров SO_3^- , SO_2^- в карбонатах, а также углеродных радикалов сингенетического органического вещества C_{600} , но существенному увеличению концентрации Fe^{3+} в **кальците**. В безмарганцевом кальците наличие сигналов Fe^{3+} или метастабильных («молодых») радиационных центров (CO_3^- , CO_3^{3-}) в спектрах ЭПР всегда свидетельствует о его *вторичности* и формировании в условиях *гипергенеза* (Нугманов, Муравьев и др., 2006).

Показателями **первичной**, седиментационно-диагенетической природы карбонатных пород являются SO_2^- , SO_3^- -центры в кальците и доломите и углеродные радикалы C_{600} .

Ритмичность отложений. Ритмичность фиксируется в разрезах поведением Mn^{2+} , SO_2^- , SO_3^- -центров, C_{600} , $C_{исх}$ и Cr^{3+}_{950} (Муравьев и др., 1999). В наиболее «мористых» частях разреза происходит увеличение концентраций SO_2^- , SO_3^- -центров, C_{600} , а в доломитовых разрезах, и Cr^{3+}_{950} , сопровождаемое уменьшением концентраций Mn^{2+} и $Fe^{3+}_{агр.}$ (Прил. 1). Отложения, сформированные в опресненных условиях и обогащенные терригенным материалом, наоборот, будут содержать повышенные концентрации Mn^{2+} и $Fe^{3+}_{агр.}$ и пониженные – SO_2^- , SO_3^- , C_{600} и Cr^{3+}_{950} . Концентрации $C_{исх}$ фиксируют терригенные и карбонатно-терригенные отложения, сформировавшиеся в морских условиях при обильном поступлении растительного детрита с островной или материковой суши.

Природа рассеянного органического вещества и его дифференциация в пермских осадочных породах. В пермских осадочных породах РТ по сигналам ЭПР свободных углеродных радикалов установлены три типа РОВ с различными спектроскопическими характеристиками и интервалами температурной стабильности (Муравьев и др., 2006). **ОВ I типа** – в исходных образцах наблюдается сигнал ЭПР углефицированного ОВ ($C_{исх}$), имеющий g-фактор 2.0031 и характерную широкую линию Лоренцевой формы ($\Delta H = 5-7$ Гс). Интенсивность этого сигнала уменьшается в процессе термообработки, и он исчезает при 400 °С. ОВ I типа характерно для прибрежно-морских терригенных и терригенно-карбонатных отложений, представляет собой *углефицированные остатки высших растений*, снесенные в бассейн с островной или материковой суши. Углефикация растительного вещества, богатого целлюлозой, происходит все время, с момента отмирания растения до попадания его остатков в осадок, поэтому захороняется оно, находясь уже на высоких стадиях

деградации. **ОВ II типа** – свободные углеродные радикалы в исходных образцах отсутствуют, но в отожженных выше 200 °С образцах наблюдается сигнал ЭПР (C_{350}) со спектроскопическими характеристиками, подобными $C_{исх.}$. В процессе отжига интенсивность этого сигнала достигает максимума при 350 °С, затем быстро падает до нуля также при 400 °С. ОВ, которому принадлежат сигналы C_{350} , имеет ту же исходную природу, что и углефицированное ОВ, но находится в самом начале прогрессирующей стадии метаморфизации. ОВ II типа встречается и в морских, и в переходных фациях, парагенетически связано с глинистой компонентой пород. Оно представляет собой *неуглефицированные остатки морских растений* (фитопланктон), подвергшиеся неполному биохимическому разложению. Дальнейшему разложению препятствует консервация этих остатков в глинистом матриксе. **ОВ III типа** – спектр ЭПР свободных углеродных радикалов наблюдается *только в отожженных выше 400 °С образцах*. Спектр характеризуется g-фактором 2.0027 и узкой линией Лоренцевой формы ($\Delta H = 1-2$ Гс) (C_{600} , рис. 3, 4). По мере увеличения температуры прогрева интенсивность этого сигнала достигает максимума при 600 °С, и снижается до нуля выше 700 °С. ОВ III типа характерно в основном для морских карбонатных отложений, находится на начальной фазе прогрессирующей стадии метаморфизации и представляет собой *остатки богатых белками микроорганизмов или органические части раковин морских животных*, заключенные в минеральную матрицу в процессе осаждения и сохранившиеся до наших дней. Сквозное присутствие ОВ III типа в толщах пермских карбонатных отложений РТ свидетельствует об активном участии таких организмов в карбонатонакоплении (Прил. 1). Таким образом, термообработка пород при 600 °С позволяет судить о присутствии в них ОВ *животного происхождения* по спектрам ЭПР углеродных радикалов и оценивать его содержание.

Кислотная обработка в HCl и HF карбонатных пород, содержащих ОВ III типа, приводит к его растворению вместе с карбонатами или разложению с потерей парамагнитных свойств, что подтверждается отсутствием сигналов C_{600} в нерастворимом остатке. Поэтому при извлечении керогена в рамках стандартных методов битуминологического анализа ОВ III типа не регистрируется и не учитывается, что приводит к систематическим ошибкам в оценке общего содержания РОВ в породах.

Литолого-фациальные и спектроскопические исследования пермских пород позволили выявить довольно четкую принадлежность каждого типа ОВ к определенному фациальному типу отложений. Такая связь обусловлена дифференциацией ОВ в процессе литогенеза пермских осадков и сохраняется длительное время благодаря отсутствию катагенетических изменений пород (Муравьев и др., 2006).

В **Главе 5** выявлены наиболее общие типоморфные особенности пермских карбонатных пород и основные факторы их литогенеза. В **первом разделе** проводится анализ изменения концентраций ПЦ в сводном разрезе пермских отложений Приказанского района. Показано антибатное поведение $\text{Cr} / (\text{Mn}, \text{Fe})$ в сводном разрезе, связанное с их разными геохимическими свойствами (Murray et al., 1983) и источниками поступления в бассейн. Закономерное увеличение содержания изоморфных марганца и железа и уменьшение содержания хрома вверх по разрезу (Прил. 2) отвечает фациальной изменчивости отложений от морских к континентальным и отражает общую тенденцию к обмелению пермского моря, сокращению его размеров и превращению во внутриконтинентальный бассейн (Муравьев и др., 1999). Вариации содержания в породах ПЦ сингенетичного ОВ (C_{600}) показывают, что наилучшие условия для развития биоты и биогенного карбоната накопления существовали в казанский век, особенно в его первую половину.

Во **втором разделе** рассматриваются особенности распределения *марганца* в пермских карбонатных породах. Автором были сопоставлены результаты ЭПР и атомно-эмиссионного полук количественного спектрального анализа (ПСА) по 345 пробам пород из сводного разреза перми Приказанского района (Прил. 2). Сравнительный анализ изменения по разрезу концентраций изоморфного (Mn^{2+}) и общего марганца (Mn ПСА) в породах и пересчет концентраций первого в весовые % показал, что в исследуемых *карбонатных породах* практически *весь марганец находится в изоморфном виде* – Mn^{2+} , замещающего Ca и Mg в структуре карбонатов. Количество изоморфного марганца в карбонатных породах зависит от геохимических условий седименто- и диагенеза и, как показано в работах (Вотяков и др., 1996, Хасанов, 1999, 2006), в целом определяется интенсивностью речного стока и опреснения бассейновых вод. Для объективной оценки содержания изоморфного Mn^{2+} в породах, содержащих *терригенную компоненту*, значения концентраций Mn^{2+} в породах (спин/г) разного возраста, состава и фациальной принадлежности были приведены к доле карбонатов (%) в этих породах. Показано (Рис. 7), что количество Mn^{2+} , изоморфно входящего в карбонатные минералы пермских осадочных пород, не зависит от карбонатности этих пород, а зависит, прежде всего, от фациальных условий их формирования и в целом увеличивается от морских фаций к континентальным.

В **третьем разделе** анализируются вариации стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) в пермских карбонатных породах. Повышенные значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в нижнепермских и верхнеказанских отложениях (Прил. 2) отражают эвапоритовый в целом характер седиментации в ранней перми и изоляцию позднеказанского моря.

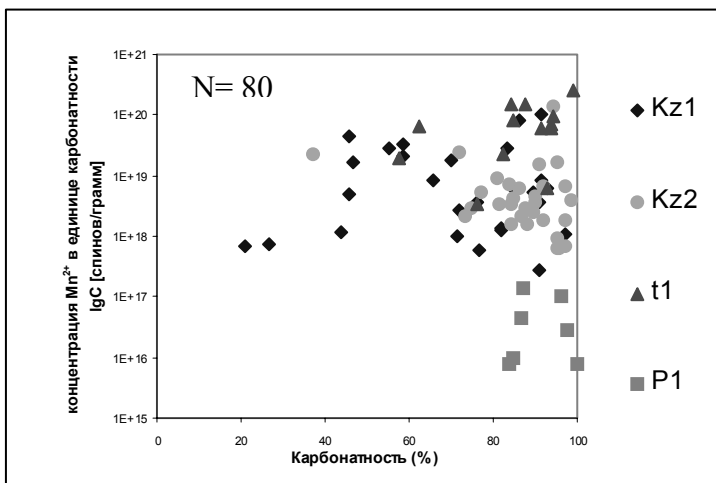


Рис. 7. Зависимость концентраций Mn^{2+} в карбонатах от карбонатности пермских осадочных пород: P1 – нижнепермские породы, Kz1 – нижнеказанские породы, Kz2 – верхнеказанские породы, t1 – нижнетатарские породы.

Минимальные величины $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ в нижнеказанских карбонатах обусловлены некоторой гумидизацией климата и усилением речного стока в морской бассейн (для $\delta^{18}O$) (Хасанов, 2006); преимущественно биогенным характером карбонатакопления в раннеказанское время (для $\delta^{13}C$). Прослеживание вариаций $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ по латерали в отложениях горизонта «среднеспириферовый известняк» нижнеказанского подъяруса показало уменьшение в целом значений $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ с запада на восток, что отражает усиление влияния в этом направлении речных вод на состав морской воды.

Четвертый раздел посвящен анализу распределения отношений $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в породах стратотипического разреза верхнеказанского подъяруса у с. Печищи. Сравнивая значения локального минимума отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в Печищинском разрезе (Прил. 1) с кривой глобального тренда этого отношения для пермского периода (Veizer et al., 1999), можно оценить возраст карбонатных пород «слоистого камня» приблизительно в 269 млн. лет (Нургалиева, Муравьев и др., 2003).

В **пятом разделе** приводятся результаты статистической обработки парамагнитных данных и литолого-фациальных характеристик пермских карбонатных пород с использованием корреляционного и факторного анализа. Установлены значимые корреляционные связи ПЦ с литолого-фациальными признаками и выявить ведущий фактор формирования современного облика пород – *фациальные условия осадконакопления*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексного литолого-минералогического изучения пермских карбонатных пород и маркирующих карбонатных горизонтов в пермском разрезе Татарстана можно сделать следующие выводы.

1. Показана информативность метода ЭПР при выявлении литофациальных и геохимических особенностей формирования пермских карбонатных отложений РТ. Выработана комплексная методика ЭПР-исследований валовых образцов из разрезов скважин и обнажений осадочных пород, применяемая в настоящее время на геологическом факультете КГУ, в ЦНИИГеолнеруде и ИГГ УрО РАН. ЭПР-анализ является самостоятельным инструментом при литолого-минералогических и литолого-фациальных исследованиях осадочных пород.

2. Выявлено преимущественное нахождение Mn в карбонатных породах в виде изоморфной примеси (Mn^{2+}). Установлено, что общее количество изоморфного Mn^{2+} в карбонатах осадочных пород не зависит от их карбонатности, а зависит от фациальных условий их формирования и определяется интенсивностью речного стока и опреснения бассейновых вод.

3. В сульфатно-доломитовых породах выявлено четкое различие между гипсоносными и ангидритоносными доломитами в заселенности изоморфным Mn^{2+} катионных позиций Ca и Mg доломита (параметр $\alpha = 15 \cdot I_{Mn(Mg)} / I_{Mn(Ca)}$). Для гипсоносных доломитов характерны высокие значения α (6-8), для ангидритоносных – низкие (2-3), что связано с различиями в скоростях и температурах кристаллизации доломитов.

4. Впервые в продуктах термохимического распада доломитов и доломитсодержащих пород РТ обнаружен изоморфный Cr^{3+} (Cr^{3+} в MgO), содержащийся в исходных породах всех стратиграфических уровней предположительно в виде Cr^{2+} в $CaMg(CO_3)_2$. Показано антибатное поведение Cr / (Mn, Fe) в разрезах пермских отложений, связанное с их разными геохимическими свойствами и источниками поступления в бассейн.

5. В пермских осадочных породах РТ по сигналам ЭПР свободных углеродных радикалов установлены три типа РОВ с различными спектроскопическими характеристиками и интервалами температурной стабильности, выявлена их биологическая природа и изучено их распределение в породах. Каждый тип ОВ принадлежит к определенному фациальному типу отложений, что обусловлено дифференциацией ОВ в процессе литогенеза пермских осадков и отсутствием катагенетических изменений пород. Показано широкое развитие в пермских осадочных породах РОВ *животного ряда*, не регистрируемого стандартными методами, выработана методика оценки его содержания без экстракции, по сигналам ЭПР свободных углеродных радикалов (C_{600}).

6. Комплексное литолого-петрографическое и парамагнитное исследование позволило выработать спектроскопические критерии генезиса и вторичных изменений пермских карбонатных пород РТ. Впервые на этой основе выдвинуто предположение о бактериальном происхождении многих доломитов нижнепермских сульфатно-карбонатных толщ РТ.

7. Впервые был изучен изотопный состав углерода и кислорода пермских карбонатных пород РТ и дана интерпретация его изменений в сводном разрезе пермских отложений, в целом подтверждающая выводы литолого-минералогических исследований.

8. Вариации содержания ПЦ в отдельных разрезах и в сводном разрезе пермских отложений отражают ритмичность осадконакопления разного порядка и могут быть использованы для целей корреляции.

9. Установлены значимые корреляционные связи спектроскопических признаков с геолого-литологическими параметрами пермских карбонатных пород и выявлен главный фактор их литогенеза – фациальные условия.

На основе комплексного литолого-минералогического изучения карбонатных пород РТ подтверждены и дополнены выводы предшественников:

1) формирование современного литологического облика и состава карбонатных пород определялось в основном седиментационно-диагенетическими процессами при подчиненной роли эпигенетических процессов;

2) фациальная зональность карбонатных отложений выражается в закономерном изменении структурно-вещественных типов пород, их спектроскопических и геохимических свойств;

3) вторичные изменения обусловлены, в основном, процессами гипергенеза – выщелачиванием, кальцитизацией, обохриванием и др. – интенсивность их проявления в целом убывает вниз по разрезу от татарских отложений до ассельских.

4) прослежена общая эволюция карбонатакопления в пермском палеобассейне западной части РТ: морские бактериальные и хемогенные эвапоритовые доломиты ранней перми → морские биогенные известняки и мергели раннеказанского возраста → морские диагенетические биогенные и биохемогенные доломиты позднеказанского возраста → хемогенные доломиты и доломитовые мергели → пресноводные биогенные и биохемогенные известняки раннетатарского возраста.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений Республики Татарстан по данным ЭПР / Ф. А. Муравьев [и др.] // Верхнепермские стратотипы Поволжья: докл. междунар. симпозиума, Казань, 28 июля – 4 авг. 1998 г. – М., 1999. – С. 275-282.
2. Парамагнитные исследования пермских отложений Приказанского района / Ф. А. Муравьев [и др.] // Геология и современность: тез. докл. юбилейной конф., Казань, 27-28 мая 1999 г. – Казань, 1999. – С. 100.
3. On the possibilities of EPR(ESR) method in studying of the Permian sedimentology of Ural-Volga region / F.A. Muraviev, V. M. Vinokurov, A. A. Galeev, G. R. Bulka, N. M. Nizamutdinov, N. M. Khasanova // XIV International Congress on the Carboniferous/Permian Abstracts, August 17-21, 1999, Calgary, Alberta, Canada. – Calgary: University of Calgary Press, 1999. – P. 62.
4. Environmental conditions recorded in EPR properties of sedimentary carbonate rocks / A. A. Galeev, F. A. Muraviev, N. M. Nizamutdinov, G. R. Bulka, N. M. Khasanova and V. M. Vinokurov // 2nd Asia-Pacific EPR/ESR Symposium Proceedings, Zheyang University, October 31 – November 4, 1999. – Hangzhou, China, 1999. – P. 82.
5. Парамагнитные метки окислительно-восстановительных процессов в пластах нефтяных месторождений / Ф. А. Муравьев [и др.] // Природные резервуары углеводородов и их деформации в процессе разработки нефтяных месторождений: тез. докл. конф. – Казань, 2000. – С. 29.
6. Micro- and macro-scale partitioning of paramagnetic tracers between calcite and dolomite in sedimentary rocks of Volga-Ural oil province / F. A. Muraviev, V. M. Vinokurov, G. R. Bulka, N. M. Khasanova, N. M. Nizamutdinov, A. A. Galeev // Mineralogy and Spectroscopy: 4th European Conference Abstracts. – Paris, 2001. – P. 124. – (Bull. Liaison S.F.M.C.; v. 13).
7. Распределение Mn по катионным позициям доломита нижнепермских сульфатно-карбонатных отложений Татарстана как показатель фациальных условий / Ф. А. Муравьев [и др.] // Литология и нефтегазоносность карбонатных отложений: материалы 2-го всерос. литологического совещания. – Сыктывкар, 2001. – С. 62-63.
8. Дифференциация рассеянного органического вещества в различных литолого-фациальных условиях пермского палеобассейна Татарстана (по данным ЭПР) / Ф. А. Муравьев [и др.] // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества: материалы к междунар. минерал. семинару. – Сыктывкар, 2001. – С. 228-230.
9. Примесные элементы в карбонатных минералах верхнепалеозойских пород морских и переходных фаций востока Русской платформы / Ю. Н. Осин, Ф. А. Муравьев [и др.] // Тез. 12-го Российского симпозиума по

растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. – Черноголовка, 2001. – С. 69.

10. Optical and EPR spectroscopy of 3d transition ions in natural dolomite / V. M. Vinokurov, G. S. Shakurov, F. A. Muraviev, Y. N. Osin, V. D. Shcherbakov, G. R. Bulka, A. A. Galeev // XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. Kazan, Russia, September, 24-28, 2001. – Казань, 2001. – P. 14.

11. Предварительные данные о соотношениях изотопов стронция в пермских морских карбонатных отложениях: глобальное стратиграфическое значение / Н. Нургалиева, Ф. Муравьев [и др.] // Новая геометрия природы: тр. объединенной междунар. науч. конф. – Казань, 2003. – Т. 1. – С. 318-321.

12. Силантьев В. В Неморские двустворки рода *Palaeomutela* из «модиолового горизонта» стратотипа казанского яруса / В. В. Силантьев, С. В. Куркова, Ф. А. Муравьев // Структура и статус Восточно-Европейской стратиграфической шкалы пермской системы, усовершенствование ярусного расчленения верхнего отдела пермской системы общей стратиграфической шкалы: докл. всерос. совещания. – Казань, 2004. – С. 73-76.

13. Парамагнитные свойства и дифференциация рассеянного органического вещества в пермских осадочных породах Татарстана / Ф. А. Муравьев [и др.] // Развитие идей Н. А. Головкинского и А. А. Штукенберга в Казанской геологической школе: материалы чтений. – Казань, 2004. – С. 107-126.

14. Предварительные исследования парамагнитных свойств сталагмита из пещеры Ботовская (Байкальский регион) / А. А. Галеев, Ф. А. Муравьев [и др.] // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика и эксперимент: материалы Междунар. семинара. – Казань, 2004. – С. 286-289.

15. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана / Ф. А. Муравьев [и др.] // Георесурсы. – 2006. – № 2. – С. 40-45.

16. Типоморфные признаки натечных карбонатных образований, выявляемые методом электронного парамагнитного резонанса / И. И. Нугманов, Ф. А. Муравьев [и др.] // Минералогия техногенеза-2006. – Миасс, 2006. – С. 315-318.

17. Long-Range and Short-Range Variations in Sedimentary Basin Revealed from EPR Analysis of Paleozoic Carbonate Sections / A. A. Galeev, F. A. Muraviev, N. M. Khasanova, G. R. Bulka, N. M. Nizamutdinov, A. A. Gubaidullin // 5th Asia Pacific EPR/ESR Symposium: Book of Abstracts / Ed. by D. V. Stass. – Novosibirsk, 2006. – P. 103.

Распределение ПЦ, изотопов кислорода и углерода в сводном разрезе пермских отложений Приказанского района

